

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-224138

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl.

C08G 18/61

C08G 18/65

C08G 18/65

(21)Application number : 06-037902

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.02.1994

(72)Inventor : KOBAYASHI YOSHIO

MURAHASHI TOMOJI

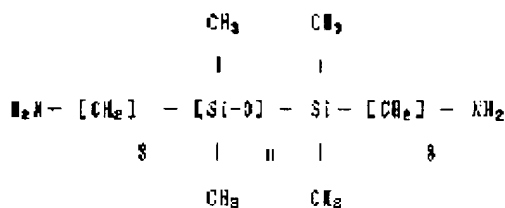
AKIYAMA HAJIME

## (54) PRODUCTION OF POLYURETHANE RESIN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin, suitable as elastic fibers and excellent in physical properties of strength and elongation, unwinding properties, rub resistance to a metal, running smoothness and heat-setting properties by reacting an active hydrogen compound containing a specific siliconediamine with an organic diisocyanate and a chain extender.

CONSTITUTION: This method for producing the objective resin is to react a high-molecular weight active hydrogen compound, containing 1-30wt.%, preferably 2-25wt.% siliconediamine expressed by the formula [(m) is 5-100] and having 2 active hydrogen groups (e.g. a polyether diol having preferably 800-5000 average molecular weight) with an organic diisocyanate (preferably an aromatic diisocyanate such as 4,4'-diphenylmethane diisocyanate) and a chain extender (preferably a low-molecular diol such as 1,4-butanediol).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the process of the polyurethane resin which has a detailed specific silicon chain about the process of a polyurethane resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] A former and polyurethane elastic fiber is a solution, when it wound and raises to a bobbin, since a thread comrade's adhesiveness was large. [External Character 1]

舒

As a result, it is bad, and wind return becomes difficult, or a sex adheres to the thread which adjoined at the time of warping, and tends to generate problems, such as causing the thread breakage. Furthermore, in the process which manufactures an elastic fiber, it also has the problem that friction with a guide etc. is large and does not run easily. Such a solution. [External Character 2]

舒

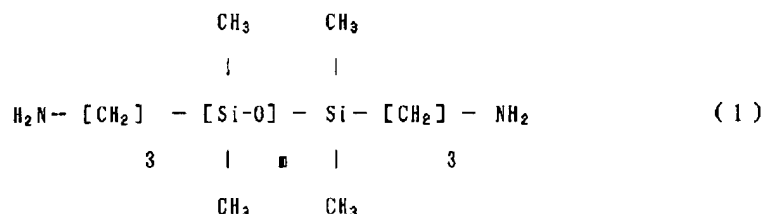
In order to improve a sex and run smooth nature, generally giving an oily medicine to thread is performed. Combined use (JP,53-81798,A) of alkylene oxide copolymerization silicone (JP,48-19893,A), and poly dimethylsiloxane and alpha olefin polyether denaturation silicone, combined use (JP,3-294524,A) of straight mineral oil and a polyorganosiloxane, the metallic soap (JP,57-51816,A), etc. are known as such an oily medicine. Moreover, in case melt spinning of the polyurethane resin is carried out, the method of carrying out addition mixture of the end isocyanate prepolymer obtained from the polyol containing a silicone diol and superfluous diisocyanate, and improving the aforementioned (JP,2-160919,A) problem is proposed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since it is necessary to make a polyurethane elastic fiber adhere or contain the above oily medicines so much, an oily medicine permeates after warping and they have the fault which generates various troubles, such as soiling a case or soiling the elastic fiber itself. Moreover, by the method of blending the aforementioned isocyanate prepolymer with a polyurethane resin, it originates in the prepolymer which exists in fiber, and there is a fault that heat, light, or seawater is easy to color.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly to solve these troubles. That is, this invention is the process of the polyurethane resin characterized by this active hydrogen compound containing the silicon diamine expressed with a general formula (1) one to 30% of the weight in the method of making the amount active hydrogen compound of macromolecules, the organic diisocyanate, and the chain extension agent which have two active hydrogen machines react, and carrying out polyurethane manufacture. [Formula 2]



[-- m expresses the integer of 5-100 among a formula]

[0005] In this invention, the amount active hydrogen compound of macromolecules which has two active hydrogen machines consists of a silicon diamine shown by the general formula (1), and an amount active hydrogen compound of macromolecules which does not have a silicon chain and which has two active hydrogen machines. as an amount active hydrogen compound of macromolecules which has two active hydrogen machines which do not have a silicon chain, a polyether diol, a polyester diol, a polycarbonate diol, polyether diamines, and two or more sorts of such mixture raise -- having -- such average molecular weight -- usually -- 500-8,000 -- it is 800-5,000 preferably

[0006] as a polyether diol -- alkylene oxide (an ethyleneoxide --) Propylene oxide or the heterocycle formula ether (tetrahydrofuran) A polymerization or the thing which is made to carry out copolymerization (a block or random addition), and is obtained, For example, polyoxy ethylene glycol, a polyoxypropylene glycol, A polyoxy tetramethylene glycol (Following PTMG and brief sketch), a polyoxyethylene propylene (block or random) glycol, A polyoxy tetramethylen-ethylene (block or random) glycol, polyoxy tetramethylen propylene (block or random) glycols, and two or more sorts of such mixture are raised.

[0007] The poly lactone diol obtained by the ring opening polymerization of the condensation polyester diol which a low-molecular diol and/or a with a molecular weight of 1000 or less polyether diol, and a dicarboxylic acid are made to react as a polyester diol, and is obtained, or lactone is contained. As the above-mentioned low-molecular diol, ethylene glycol, diethylene-glycol, propylene-glycol, 1, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1, and 6-hexamethylene glycols and two or more sorts of such mixture are raised. As a with a molecular weight of 1000 or less polyether diol, a polyoxy tetramethylene glycol, a polyoxypropylene glycol, polyoxy ethylene glycol, and two or more sorts of such mixture are raised. Moreover, as a dicarboxylic acid, aliphatic dicarboxylic acids (a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, sebacic acid, etc.), aromatic dicarboxylic acids (a terephthalic acid, isophthalic acid, etc.), and two or more sorts of such mixture are raised. For example, epsilon-caprolactone is raised as lactone. As an example of these polyester diols, a polyethylene horse mackerel peat, a polybutylene horse mackerel peat, a polyhexamethylene horse mackerel peat (Following PHMA and brief sketch), the poly (oxy-tetramethylen) horse mackerel peat, the poly caprolactone diols (Following PCL and brief sketch), and two or more sorts of such mixture are raised.

[0008] As a polycarbonate diol, a polybutylene carbonate diol, a polyhexamethylene carbonate diol, etc. are raised, for example.

[0009] Polyoxy ethylenediamine, a polyoxy propylenediamine, etc. are mentioned as a polyether diamine.

[0010] As organic diisocyanate, aromatic diisocyanate [4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate (Following MDI and brief sketch), 2, and 4- and/or 2, and 6-tolylene diisocyanate] etc., aliphatic diisocyanate (hexamethylene di-isocyanate, lysine diisocyanate, etc.), cycloaliphatic diisocyanate (isophorone diisocyanate, dicyclohexyl methane 4, 4'-diisocyanate, etc.), and two or more sorts of such mixture are raised, for example. It is aromatic diisocyanate preferably.

[0011] As a silicon diamine expressed with the general formula (1) in this invention For example, tradename X-22-161AS of a Shin-etsu silicon company (in a general formula (1)) The thing of m= 10, X-22-161A (it sets to a general formula (1) and is the thing of m= 20), X-22-161B (it sets to a general formula (1) and is the thing of m= 38), and X-22-161C (it sets to a general formula (1) and is the thing of m= 50) are raised.

[0012] the average molecular weight of a silicon diamine -- usually -- 500-8000 -- it is 800-5000

preferably into the amount active hydrogen compound of macromolecules which has two active hydrogen machines, usually, one to 30% of the weight, as a silicon diol is contained two to 25% of the weight, it is used preferably. Since a lot of oily medicines are needed when it uses for an elastic fiber, it is easy to pollute with less than 1%, and the intensity of fiber will become inadequate if 30% is exceeded.

[0013] As a chain extension agent, average molecular weight is usually less than 500 active hydrogen compound. For example, low-molecular diol [ethylene glycol (Following EG and brief sketch), a propylene glycol, 1, 4-butanediol (following 14BG and brief sketch), a cyclohexane 1, 4-dimethanol, ], such as 1, 4-screw (2-hydroxy ethoxy) benzene, and screw (beta-hydroxyethyl) terephthalate, An aliphatic diamine (ethylenediamine, 1, 2-propylenediamine, etc.), An alicyclic diamine (isophorone diamine, 4, and 4'-diaminohexylmethane etc.), these two or more sorts of mixture, such as aromatic diamines (4 and 4'-diamino diphenylmethane etc.), alkanolamines (ethanolamine etc.), and a hydrazine, is mentioned -- it is a low-molecular diol preferably

[0014] The polyurethane resin in this invention can be manufactured by the usual method. For example, organic diisocyanate, The one-shot process to which the aforementioned amount active hydrogen compound of macromolecules and chain extension agent containing a silicon diamine are made to react simultaneously, After making organic diisocyanate and the amount active hydrogen compound of macromolecules containing a silicon diamine react previously and obtaining an urethane prepolymer, After making the prepolymer method or organic diisocyanate to which a chain extension agent is made to react, and the amount active hydrogen compound of macromolecules which does not have a silicon chain react previously and obtaining an urethane prepolymer, the prepolymer method to which a chain extension agent and a silicon diamine are made to react is mentioned.

[0015] Manufacture of the polyurethane in this invention can be performed under existence of an inactive solvent or un-existing to an isocyanate machine. As this solvent, these two or more sorts of mixture (ethyl acetate, butyl acetate, etc.), such as an amide system solvent [a dimethylformamide (Following DMF and brief sketch), a dimethylacetamide], etc., sulfoxide system solvents (dimethyl sulfoxide etc.), ketone system solvents (methyl ethyl ketone etc.), aromatic system solvents (toluene, xylene, etc.), an ether system solvent, and an ester (dioxane, tetrahydrofuran, etc.) system solvent, is mentioned, for example. It is an amide system solvent preferably [ among these ].

[0016] equivalent ratio with the amount active hydrogen compound of macromolecules which has two active hydrogen machines which contain organic diisocyanate and the aforementioned silicon diamine in the process of the polyurethane in this invention, and the mixture of a chain extension agent -- 0.9 to 1.2:1 -- it is 0.95 to 1.15:1 preferably

[0017] It is the same as the temperature by which reaction temperature is usually adopted as a polyurethane-ized reaction on the occasion of manufacture of polyurethane, and is good, and when using a solvent, in the case of 20-120 degrees C and a non-solvent, it is usually 20-240 degrees C.

[0018] Since a reaction is promoted, the catalyst (for example, [amine system catalysts (a triethylamine, triethylenediamine, etc.) and tin system catalysts] (dibutyltin dilaurate etc.)) usually used for a polyurethane reaction can be used as occasion demands.

[0019] On the occasion of manufacture of polyurethane, a terminator (for example, [monohydric alcohol and univalent amines (ethanol, butanol, etc.)] (a monomethylamine, butylamine, etc.)) can also be used for the purpose of adjusting to desired molecular weight or desired viscosity.

[0020] the polyurethane in this invention -- intrinsic viscosity [ $\eta$ ] -- usually -- 0.3-2.5 -- it is 0.5-2.0 (a DMF solvent, 25 degrees C) preferably

[0021] The elastic fiber which consists of the polyurethane and this polyurethane which are obtained by the process of this invention can make various stabilizers, such as flattening agents, such as titanium oxide, an ultraviolet ray absorbent, and an antioxidant, a coloring agent, an inorganic bulking agent, an organic modifier, other additives, etc. contain as occasion demands.

[0022] Especially the polyurethane resin obtained by the method of this invention can make a well-known glycol extension type, an alkanolamine extension type, or a diamine extension type polyurethane resin contain in the range which is useful to an elastic fiber and does not spoil the usefulness. The

amount used is usually 70 or less % of the weight to the polyurethane resin in this invention. When 70 % of the weight was exceeded and it applies to an elastic fiber, it becomes easy to cause contamination.

[0023] After the polyurethane resin in this invention mixing the well-known polyurethane used for the elastic fiber as occasion demands, carrying out melt spinning through a spinneret, carrying out air cooling after that, once being able to manufacture an elastic fiber and pelletizing this polyurethane resin in detail by any methods, such as the well-known spinning [ dryly ] method, a wet spinning method, and a melt spinning method, and giving an oily medicine, a \*\*\*\* elastic fiber is obtained by winding.

[0024]

[Example] Although an example explains this invention further below, this invention is not limited to this. The section in an example and the example of comparison expresses the weight section, and % expresses weight %.

[0025] The <examining method> Minimum solution in an example. [External Character 3]

舒

Evaluation of tension, coefficient of friction for a metal, strong ductility physical properties, and elastic-recovery nature was performed according to the following method.

(1) Minimum solution. [External Character 4]

舒

The solution at the time of the maximum send speed for being stabilized and sent out, without sending out by tension winding speed 118 m/min, thread's sending out, when speed is changed and rolled back, and carrying out uneven change to the hand of cut of a bobbin. [External Character 5]

舒

It is tension and is thread. It is a scale showing adhesiveness and is a minimum solution. [External Character 6]

舒

It is the adhesive prevention effect of thread, so that tension is small. A large thing is shown.

(2) Make the guide made from titanium contact the thread it is made to run by coefficient-of-friction send speed 59 m/min for a metal, and winding speed 100 m/min, and ask for coefficient of friction from the ratio of the yarn tension before and behind titanium guide contact.

(3) After leaving the bobbin of the thread which carried out strong ductility physical-properties spinning for seven days at a room temperature, it asked for strong ductility according to JIS-1013.

(4) After elongating 300% and holding thread after leaving the bobbin of the thread which carried out elastic-recovery nature spinning for seven days at a room temperature for 2 minutes, the rate of an elastic recovery was measured except for tension.

[0026] <an example 1> -- this after mixing doing brewing \*\* stirring of the PCL1600 section of average molecular weight 2000, the X-22-161A(it setting to silicon diamine [ by the Shin-etsu silicon company ], and general formula (1), and being thing of  $m=20$ )336 section of average molecular weight 1680, and 1 and the 4BG180 section at a kneader with a jacket -- the MDI750 section -- in addition, it was made to react at 150 degrees C for 1 hour The obtained reactant was taken out from the kneader and this was fabricated in the shape of a pellet with the extruder. The intrinsic viscosity of the obtained urethane pellet was 0.85. Spinning was performed by using the obtained urethane pellet as a spinning raw material. Using a nozzle with a diameter of 0.5mm as a spinneret, winding speed was made into 500 m/min and carried out spinning of the 40-denier monofilament. in addition -- as a spinning oily medicine -- 3 \*\* Chemicals company make -- SPU-100 (what made poly dimethylsiloxane the subject and blended 5% of denaturation silicon) was made to give 4% to thread, and was rolled round in the shape of a cheese head It is a minimum solution about this rolled-round cheese head. [External Character 7]

舒

Tension and coefficient of friction for a metal were measured. Moreover, after leaving the obtained

elastic yarn for seven days at a room temperature, strong ductility physical properties were measured. A measurement result is the passage of table-1 respectively.

[0027] <an example 2> -- this after mixing doing brewing \*\* stirring of the PTMG1620 section of average molecular weight 1800, the X-22-161B(it setting to silicon diamine [ by the Shin-etsu silicon company ], and general formula (1), and being thing of  $m=38$ )300 section of average molecular weight 3000, and the EG186 section at a kneader with a jacket -- the MDI1000 section -- in addition, it was made to react at 150 degrees C for 1 hour The obtained reactant was taken out from the kneader and this was fabricated in the shape of a pellet with the extruder. The intrinsic viscosity of the obtained urethane pellet was 0.90. Spinning of the obtained urethane pellet was carried out like the example 1. Physical-properties measurement was performed for the obtained elastic fiber like the example 1. A measurement result is the passage of table-1.

[0028] <Example 3> After mixing doing brewing \*\* stirring of the PHMA1900 section of average molecular weight 2000, the X-22-161B150 section of average molecular weight 3000, and 1 and the 4BG270 section at a kneader with a jacket, the MDI1000 section was added to this and it was made to react at 150 degrees C for 1 hour. The obtained reactant was taken out from the kneader and this was fabricated in the shape of a pellet with the extruder. The intrinsic viscosity of the obtained urethane pellet was 0.75. Spinning of the obtained urethane pellet was carried out like the example 1. Physical-properties measurement was performed for the obtained elastic fiber like the example 1. A measurement result is the passage of table-1.

[0029] <Example 1 of comparison> After mixing doing brewing \*\* stirring of the X-22-161B3000 section of average molecular weight 3000, and 1 and the 4BG270 section at a kneader with a jacket, the MDI1000 section was added to this and it was made to react at 150 degrees C for 1 hour. The obtained reactant was taken out from the kneader and this was fabricated in the shape of a pellet with the extruder. The intrinsic viscosity of the obtained urethane pellet was 0.90. Spinning of the obtained urethane pellet was carried out like the example 1. Physical-properties measurement was performed for the obtained elastic fiber like the example 1. A measurement result is the passage of table-1.

[0030] <Example 2 of comparison> After mixing doing brewing \*\* stirring of the PTMG1260 section of average molecular weight 1800, the X-22-161B900 section of average molecular weight 3000, and 1 and the 4BG270 section at a kneader with a jacket, the MDI1000 section was added to this and it was made to react at 150 degrees C for 1 hour. The obtained reactant was taken out from the kneader and this was fabricated in the shape of a pellet with the extruder. The intrinsic viscosity of the obtained urethane pellet was 0.80. Spinning of the obtained urethane pellet was carried out like the example 1. Physical-properties measurement was performed for the obtained elastic fiber like the example 1. A measurement result is the passage of table-1.

[0031] <Example 3 of comparison> After mixing doing brewing \*\* stirring of the PCL2000 section of average molecular weight 2000, and 1 and the 4BG180 section at a kneader with a jacket, the MDI750 section was added to this and it was made to react at 150 degrees C for 1 hour. The obtained reactant was taken out from the kneader and this was fabricated in the shape of a pellet with the extruder. The intrinsic viscosity of the obtained urethane pellet was 0.90. Spinning of the obtained urethane pellet was carried out like the example 1. Physical-properties measurement was performed for the obtained elastic fiber like the example 1. A measurement result is the passage of table-1.

[0032] <Example 4 of comparison> After mixing doing brewing \*\* stirring of the PTMG1800 section of average molecular weight 1800, and the EG186 section at a kneader with a jacket, the MDI1000 section was added to this and it was made to react at 150 degrees C for 1 hour. The obtained reactant was taken out from the kneader and this was fabricated in the shape of a pellet with the extruder. The intrinsic viscosity of the obtained urethane pellet was 0.95. Spinning and physical-properties measurement were performed like the example 1 by using the obtained urethane pellet as a spinning raw material. A measurement result is the passage of table-1.

[0033]

[Table 1]

-----  
 | 最小解 | 対金属 | 弾性繊維の強伸度物性 |  
 -----

||. [External Character 8]

舒

摩擦   -----					
	張力	係数	強度	伸度	弾性回復率
	(g)		(g/d)	(%)	(%)
-----					
実施例 1	3.2	0.390	1.5	380	80
-----					
実施例 2	3.6	0.450	1.6	410	81
-----					
実施例 3	3.4	0.415	1.6	410	79
-----					
比較例 1	3.0	0.320	1.1	330	68
-----					
比較例 2	3.1	0.370	1.2	350	69
-----					
比較例 3	5.6	0.790	1.8	380	78
-----					
比較例 4	5.2	0.915	1.6	350	81
-----					

[0034]

[Effect of the Invention] It is suitable for an elastic fiber and the polyurethane resin obtained by the method of this invention is strong ductility physical properties and a solution. [External Character 9]  
 舒

It excels in a sex, the friction nature for a metal, run smooth nature, and heat set nature. Moreover, without needing a lot of oily medicines in a spinning process, it can roll round and has the outstanding advantage that the elastic fiber which is hard to be polluted as a result is obtained. since the above-mentioned effect is done so, the elastic fiber which consists of a polyurethane resin obtained by the method of this invention is useful in various uses, for example, the Sox, a swimming suit, foundation, etc.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-224138

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/61	NEM			
18/65	NEV			
	NEX			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-37902	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成6年(1994)2月9日	(72) 発明者	小林 良夫 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	村橋 智至 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	秋山 一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂の製法

(57) 【要約】

【目的】 弾性繊維に好適なポリウレタン樹脂の製法を提供すること。

【構成】 ジアミンポリジメチルシロキサンを含有するポリカプロラクトンジオール、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびブタンジオールとからポリウレタン樹脂を製造する。高分子2官能活性水素化合物中に1～30重量%の前記ジアミンを含有して製造したポリウレタンは、弾性繊維に好適で、非汚染性である。

(2)

特開平7-224138

1

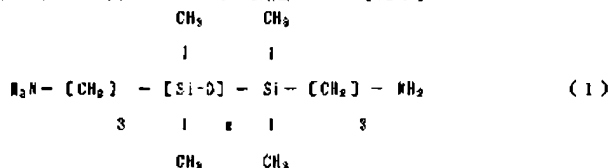
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性水素基を2個有する高分子量活性水素化合物、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させてポリウレタン樹脂を製造する方法において、該活

\* 性水素化合物が一般式(1)で表されるシリコンジアミンを1~30重量%含有することを特徴とするポリウレタン樹脂の製法。

【化1】



【式中、mは5~100の整数を表す。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリウレタン樹脂の製法に関するものであり、詳しくは特定のシリコン鎖を有するポリウレタン樹脂の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリウレタン弾性繊維は糸同志の粘着性が大きいので、ボビンに巻きあげた場合、解

【外1】

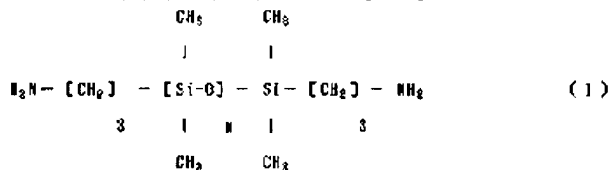
舒

性が悪く、その結果巻き戻しが困難になったり、整経時隣接した糸にくっついて糸切れを起こすなどの問題を発生し易い。さらに、弾性繊維を製造する工程において、ガイドなどとの摩擦が大きく、容易に走行しないという問題も有する。このような解

【外2】

舒

性および走行平滑性を改善するために油剤を糸に付与することが一般に行われている。このような油剤としてアルキレンオキシサイド共重合シリコーン(特開昭48-19893号公報)、ポリジメチルシロキサンと $\alpha$ -オレフィン・ポリエーテル変性シリコーンの併用(特開昭53-81798号公報)、鉱物油とポリオルガノシロキサンの併用(特開平3-294524号公報)および金属石鹸(特開昭57-※



【式中、mは5~100の整数を表す。】

【0005】本発明において、活性水素基を2個有する高分子量活性水素化合物は一般式(1)で示されるシリコンジアミンとシリコン鎖を有しない、活性水素基を2個有する高分子量活性水素化合物とからなる。シリコン鎖を有しない、活性水素基を2個有する高分子量活性水素化合物としては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエーテルジアミンおよびこれらの2種以上の混合物があげられ、

※-51816号公報)等が知られている。また、ポリウレタン樹脂を熔融紡糸する際に、シリコーンジオールを含むポリオールと過剰のジイソシアネートとから得られる末端イソシアネートプレポリマーを添加混合して(特開平2-160919号公報)前記問題を改善する方法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記のような油剤はポリウレタン弾性繊維に多量に付着又は含有させる必要があるもので、整経後に油剤が浸透してケースを汚したり、弾性繊維そのものを汚す等種々のトラブルを発生する欠点がある。また、前記イソシアネートプレポリマーをポリウレタン樹脂に配合する方法では、繊維中に存在するプレポリマーに起因して、熱、光あるいは海水などによって着色しやすいという欠点がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの問題点を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、活性水素基を2個有する高分子量活性水素化合物、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させてポリウレタン製造する方法において、該活性水素化合物が一般式(1)で表されるシリコンジアミンを1~30重量%含有することを特徴とするポリウレタン樹脂の製法

【化2】

これらの平均分子量は通常500~8,000、好ましくは800~5,000である。

【0006】ポリエーテルジオールとしては、アルキレンオキシサイド(エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド)、あるいは複素環式エーテル(テトラヒドロフラン)を重合または共重合(ブロックまたはランダム付加)させて得られるもの、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール(以下PTMGと略記)、

(3)

特開平7-224138

3

ポリオキシエチレン-プロピレン（ブロックまたはランダム）グリコール、ポリオキシテトラメチレン-エチレン（ブロックまたはランダム）グリコール、ポリオキシテトラメチレン-プロピレン（ブロックまたはランダム）グリコールおよびこれらの2種以上の混合物があげられる。

【0007】ポリエステルジオールとしては低分子ジオールおよび/または分子量1000以下のポリエーテルジオールとジカルボン酸とを反応させて得られる縮合ポリエステルジオールやラク톤の開環重合により得られるポリラクトンジオールなどが含まれる。上記低分子ジオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサメチレングリコールおよびこれらの2種以上の混合物があげられる。分子量1000以下のポリエーテルジオールとしてはポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコールおよびこれらの2種以上の混合物があげられる。またジカルボン酸としては脂肪酸ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸など）、芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸など）、およびこれらの2種以上の混合物があげられる。ラクトンとしては例えばε-カプロラクトンがあげられる。これらのポリエステルジオールの具体例としては、ポリエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート、ポリヘキサメチレンアジベート（以下PHMAと略記）、ポリ（オキシテトラメチレン）アジベート、ポリカプロラクトンジオール（以下PCLと略記）およびこれらの2種以上の混合物があげられる。

【0008】ポリカーボネートジオールとしては、例えばポリブチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどがあげられる。

【0009】ポリエーテルジアミンとしては、ポリオキシエチレンジアミンおよびポリオキシプロピレンジアミンなどが挙げられる。

【0010】有機ジイソシアネートとしては、例えば芳香族ジイソシアネート〔4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDIと略記）、2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネートなど〕、脂肪族ジイソシアネート（ヘキサメチレンジイソシアネート、リレンジイソシアネートなど）、脂環式ジイソシアネート（イソボルンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネートなど）およびこれらの2種以上の混合物があげられる。好ましくは芳香族ジイソシアネートである。

【0011】本発明における一般式（1）で表されるシリコンジアミンとしては、例えば信越シリコン社の商品名X-22-161AS（一般式（1）において、 $m=10$ のもの）、X-22-161A（一般式（1）にお

4

いて、 $m=20$ のもの）、X-22-161B（一般式（1）において、 $m=38$ のもの）およびX-22-161C（一般式（1）において、 $m=50$ のもの）があげられる。

【0012】シリコンジアミンの平均分子量は通常500～8000、好ましくは800～5000である。シリコンジオールは、活性水素基を2個有する高分子量活性水素化合物中に通常1～30重量%、好ましくは2～25重量%含有するようにして用いられる。1%未満では、弾性繊維に用いると多量の油剤を必要とするので汚染しやすく、30%を越えると繊維の強度が不十分となる。

【0013】鎖伸長剤としては、通常平均分子量が500未満の活性水素化合物であって、例えば低分子ジオール〔エチレングリコール（以下EGと略記）、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール（以下14BGと略記）、シクロヘキサン1, 4-ジメタノール、1, 4-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ビス（β-ヒドロキシエチル）テレフタレートなど〕、脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミンなど）、脂環式ジアミン（イソボルンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンなど）、芳香族ジアミン（4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなど）、アルカノールアミン（エタノールアミンなど）、ヒドラジンなどおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。好ましくは低分子ジオールである。

【0014】本発明におけるポリウレタン樹脂は通常の方法で製造でき、例えば有機ジイソシアネート、シリコンジアミンを含有する前記高分子量活性水素化合物および鎖伸長剤を同時に反応させるワンショット法や、有機ジイソシアネートとシリコンジアミンを含有する高分子量活性水素化合物とを先に反応させてウレタンプレポリマーを得た後、鎖伸長剤を反応させるブレポリマー法あるいは有機ジイソシアネートとシリコン鎖を有しない高分子量活性水素化合物とを先に反応させてウレタンプレポリマーを得た後、鎖伸長剤およびシリコンジアミンを反応させるブレポリマー法が挙げられる。

【0015】本発明におけるポリウレタンの製造はイソシアネート基に対して不活性な溶媒の存在下または不存在下で行うことができる。該溶媒としては、例えばアミド系溶媒〔ジメチルホルムアミド（以下DMFと略記）、ジメチルアセトアミドなど〕、スルホキシド系溶媒（ジメチルスルホキシドなど）、ケトン系溶媒（メチルエチルケトンなど）、芳香族系溶媒（トルエン、キシレンなど）、エーテル系溶媒（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、エステル系溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）などおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましくはアミド系溶媒である。

【0016】本発明におけるポリウレタンの製法において、有機ジイソシアネートと、前記シリコンジアミンを

(4)

特開平7-224138

5

6

含有する、活性水素基を2個有する高分子量活性水素化合物および鎖伸長剤の混合物との当量比が0.9~1.2:1、好ましくは0.95~1.15:1である。

【0017】ポリウレタン製造に際し、反応温度はポリウレタン化反応に通常採用される温度と同じで良く、溶媒を使用する場合は通常20~120℃、無溶媒の場合は通常20~240℃である。

【0018】反応を促進させるため、ポリウレタン反応に通常使用される触媒〔例えばアミン系触媒(トリエチルアミン、トリエチレンジアミンなど)、錳系触媒(ジブチルチンジラウレートなど)〕を必要により使用することができる。

【0019】ポリウレタン製造に際し、所望の分子量あるいは粘度に調整することを目的として、重合停止剤〔例えば1価アルコール(エタノール、ブタノールなど)、1価アミン(メチルアミン、ブチルアミンなど)〕を用いることもできる。

【0020】本発明におけるポリウレタンは、固有粘度 $[\eta]$ が通常0.3~2.5、好ましくは0.5~2.0(DMF溶媒・25℃)である。

【0021】本発明の製法によって得られるポリウレタンおよび該ポリウレタンからなる弾性繊維は、必要により酸化チタンなどの脱消剤、紫外線吸収剤や酸化防止剤などの各種安定剤や、着色剤、無機充填剤、有機改質剤、その他の添加剤等を含有させることができる。

【0022】本発明の方法によって得られるポリウレタン樹脂は、特に弾性繊維に有用であり、その有用性を損なわない範囲において、公知の、グリコール伸長型、アルカノールアミン伸長型あるいはジアミン伸長型ポリウレタン樹脂を含有させることができる。その使用量は本発明におけるポリウレタン樹脂に対して、通常70重量%以下である。70重量%を越えると、弾性繊維に適用した場合、汚染を起こし易くなる。

【0023】本発明におけるポリウレタン樹脂は、必要により弾性繊維に用いられている公知のポリウレタンを混合して、公知の乾式紡糸法、湿式紡糸法、熔融紡糸法等いずれの方法によっても弾性繊維を製造することができ、詳しくは、該ポリウレタン樹脂を一度ペレット化したのち、紡糸口金を通じて熔融紡糸し、その後空冷し、油剤を付与した後、巻き取ることにより弾性繊維が得られる。

【0024】

【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。実施例および比較例中の部は重量部、%は重量%を表す。

【0025】(試験法)実施例中の最小解

【外3】

舒

張力、対金属摩擦係数、強伸度物性および弾性回復性の評価は次の方法に従って行った。

(1) 最小解

【外4】

舒

張力

巻取り速度118m/minで送り出し速度を変えて巻き返した時、糸が送り出しボビンの回転方向に対して不均一な変動をすることなく、安定して送り出されるための最大送り出し速度時の解

【外5】

舒

張力であり、糸の粘着性を表す尺度で最小解

【外6】

舒

張力が小さい程糸の粘着性防止効果が大きいことを示す。

(2) 対金属摩擦係数

送り出し速度59m/min、巻取り速度100m/minで走行させている糸にチタン製ガイドを接触せしめ、チタンガイド接触前後の糸張力の比から摩擦係数を求めたものである。

(3) 強伸度物性

紡糸した糸のボビンを室温で7日間放置した後、JIS-1013に従い強伸度を求めた。

(4) 弾性回復性

紡糸した糸のボビンを室温で7日間放置した後、糸を300%伸長して2分間保持した後、張力を除き、弾性回復率を測定した。

【0026】(実施例1) 平均分子量2000のPCL 1600部と平均分子量1680のX-22-161A(信越シリコン社製シリコンジアミン、一般式(1)において、 $m=20$ のもの)336部と1,4BG180部とをジャケット付のニダーに仕込、攪拌しながら混合した後、これにMD1750部を加えて、150℃で1時間反応させた。得られた反応物をニダーから取り出し、これを押出し機によりペレット状に成形した。得られたウレタンペレットの固有粘度は0.85であった。得られたウレタンペレットを紡糸原料として、紡糸をおこなった。紡糸口金としては直径0.5mmのノズルを用い、巻取り速度は500m/minとし40デニールのモノフィラメントを紡糸した。なお紡糸油剤としては三洋化成社製SPU-100(ポリジメチルシロキサンを主体とし5%の変性シリコンを配合したもの)を、糸に対して4%付与させチーズ状に巻取った。この巻取ったチーズについて最小解

【外7】

舒

張力および対金属摩擦係数を測定した。また得られた弾性糸を室温で7日間放置した後、強伸度物性を測定した。各々測定結果は表-1の通りである。

【0027】(実施例2) 平均分子量1800のPTM

(5)

特開平7-224138

7

8

G1260部と平均分子量3000のX-22-161 B (信越シリコン社製シリコンジアミン、一般式(1)において、 $m=38$ のもの)300部とEG186部とをジャケット付のニーダーに仕込、攪拌しながら混合した後、これにMDI1000部を加えて、150℃で1時間反応させた。得られた反応物をニーダーから取り出し、これを押し機によりベレット状に成形した。得られたウレタンベレットの固有粘度は0.90であった。得られたウレタンベレットを、実施例1と同様にして紡糸した。得られた弾性繊維を実施例1と同様にして、物性測定をおこなった。測定結果は表-1の通りである。

【0028】(実施例3)平均分子量2000のPHMA1900部と平均分子量3000のX-22-161 B150部と1,4BG270部とをジャケット付のニーダーに仕込、攪拌しながら混合した後、これにMDI1000部を加えて、150℃で1時間反応させた。得られた反応物をニーダーから取り出し、これを押し機によりベレット状に成形した。得られたウレタンベレットの固有粘度は0.75であった。得られたウレタンベレットを実施例1と同様にして紡糸した。得られた弾性繊維を実施例1と同様にして、物性測定をおこなった。測定結果は表-1の通りである。

【0029】(比較例1)平均分子量3000のX-22-161 B3000部と1,4BG270部とをジャケット付のニーダーに仕込、攪拌しながら混合した後、これにMDI1000部を加えて、150℃で1時間反応させた。得られた反応物をニーダーから取り出し、これを押し機によりベレット状に成形した。得られたウレタンベレットの固有粘度は0.90であった。得られたウレタンベレットを実施例1と同様にして紡糸した。得られた弾性繊維を実施例1と同様にして、物性測定をおこなった。測定結果は表-1の通りである。

\*【0030】(比較例2)平均分子量1800のPTMG1260部と平均分子量3000のX-22-161 B900部と1,4BG270部とをジャケット付のニーダーに仕込、攪拌しながら混合した後、これにMDI1000部を加えて、150℃で1時間反応させた。得られた反応物をニーダーから取り出し、これを押し機によりベレット状に成形した。得られたウレタンベレットの固有粘度は0.80であった。得られたウレタンベレットを実施例1と同様にして紡糸した。得られた弾性繊維を実施例1と同様にして、物性測定をおこなった。測定結果は表-1の通りである。

【0031】(比較例3)平均分子量2000のPCL2000部と1,4BG180部とをジャケット付のニーダーに仕込、攪拌しながら混合した後、これにMDI750部を加えて、150℃で1時間反応させた。得られた反応物をニーダーから取り出し、これを押し機によりベレット状に成形した。得られたウレタンベレットの固有粘度は0.90であった。得られたウレタンベレットを実施例1と同様にして紡糸した。得られた弾性繊維を実施例1と同様にして、物性測定をおこなった。測定結果は表-1の通りである。

【0032】(比較例4)平均分子量1800のPTMG1800部とEG186部とをジャケット付のニーダーに仕込、攪拌しながら混合した後、これにMDI1000部を加えて、150℃で1時間反応させた。得られた反応物をニーダーから取り出し、これを押し機によりベレット状に成形した。得られたウレタンベレットの固有粘度は0.95であった。得られたウレタンベレットを紡糸原料として、実施例1と同様に紡糸および物性測定をおこなった。測定結果は表-1の通りである。

【0033】

【表1】

| 最小解 | 対金属 | 弾性繊維の延伸度物性 |

舒

【外8】

(6)

特開平 7-224138

9

10

摩擦   -----					
	張力	係数	強度	伸度	弾性回復率
	(g)		(g/d)	(%)	(%)
-----					
実施例 1	3.2	0.390	1.5	380	80
-----					
実施例 2	3.6	0.450	1.6	410	81
-----					
実施例 3	3.4	0.415	1.6	410	79
-----					
比較例 1	3.0	0.320	1.1	330	68
-----					
比較例 2	3.1	0.370	1.2	350	69
-----					
比較例 3	5.6	0.790	1.8	390	78
-----					
比較例 4	5.2	0.915	1.6	350	81
-----					

【0034】

【発明の効果】本発明の方法で得られるポリウレタン樹脂は、弾性繊維に好適であり、強伸度物性、解

【外 9】

舒

性、対金属摩擦性、走行平滑性および熱セット性に優れ

ている。また紡糸工程において多量の油剤を必要とすることなく、巻取ることができ、その結果汚染され難い弾性繊維が得られるという優れた利点を有する。上記効果を奏することから本発明の方法で得られるポリウレタン樹脂からなる弾性繊維は種々の用途例えばソックス、水着、ファンデーション等に有用である。